

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-141078

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl.

B23K 35/26

B23K 1/19

C03C 27/10

C04B 37/00

C22C 13/00

(21)Application number : 11-054716

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.03.1999

(72)Inventor : DOKEN SHINJIRO  
SAKAGUCHI KOICHI  
NAKAGAKI SHIGEKI  
SUGANUMA KATSUAKI

(30)Priority

Priority number : 10253852    Priority date : 08.09.1998    Priority country : JP

## (54) LEADLESS SOLDER

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve joining strength to oxide materials such as glass and ceramics by composing solder of specified compositions of Al, In, Ag, Cu, and Zn and the balance Sn.

**SOLUTION:** A solder is composed, by weight, of 0.01-3.0% Al, 0.1-50% In, 0.1-6.0% Ag, 0-6.0% Cu, 0-10.0% Zn and the balance Sn. Sn has no toxicity and is an indispensable composition to execute wetting of an object to be joined. Al is liable to form combination in a joining with oxide. In improves wettability and softens solder itself as well as decreases melting point of solder. Ag and Cu improve mechanical strength of solder. Zn imparts adhesive strength to oxide materials such as glass and ceramics, Solder is further preferably to be added with  $\leq 10$  wt.% of  $\geq$  one kind among Sb, Ti, Si and Bi.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-141078

(P2000-141078A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26	3 1 0 A 4 G 0 2 6
1/19		1/19	B 4 G 0 6 1
C 0 3 C 27/10		C 0 3 C 27/10	B
C 0 4 B 37/00		C 0 4 B 37/00	B
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-54716	(71) 出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(22) 出願日	平成11年3月2日 (1999.3.2)	(72) 発明者	堂見 新二郎 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-253852	(72) 発明者	坂口 浩一 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内
(32) 優先日	平成10年9月8日 (1998.9.8)	(74) 代理人	100069084 弁理士 大野 精市
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無鉛ハンダ

(57) 【要約】

【課題】 有害物質の鉛を含まず、ガラス、セラミックス等の酸化物材料に対して十分な接合強度を有する無鉛ハンダを提供する。

【解決手段】 重量％で表示して、0.01～3.0％のA l、0.1～50％のI n、0.1～6.0％のA g、0～6.0％のC u、0～10.0％のZ n、および残部がS nからなることを特徴とする無鉛ハンダである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して、0.01~3.0%のAl、0.1~50%のIn、0.1~6.0%のAg、0~6.0%のCu、0~10.0%のZn、および残部がSnからなることを特徴とする無鉛ハンダ。

【請求項2】 重量%で表示して、0.01~1.0%のAlを含有する請求項1に記載の無鉛ハンダ。

【請求項3】 重量%で表示して、0.1~30%のInを含有する請求項1または2に記載の無鉛ハンダ。

【請求項4】 重量%で表示して、0.1~3.5%のAgを含有する請求項1ないし3のいずれかに記載の無鉛ハンダ。

【請求項5】 重量%で表示して、重量パーセントで0.1~1.0%のCuを含有する請求項1ないし4のいずれかに記載の無鉛ハンダ。

【請求項6】 重量%で表示して、0.01~7.0%のZnを含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の無鉛ハンダ。

【請求項7】 重量%で表示して、Sb、Ti、SiまたはBiのうちから選択される1種類以上の元素を合計10%以下の範囲で含有する請求項1ないし6のいずれかに記載の無鉛ハンダ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低温で作業可能なセラミックス、ガラス等の酸化物材料接合用の無鉛ハンダに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、セラミックス、ガラス等の酸化物材料のハンダ付けのために、予め金メッキ、銅メッキ、ニッケルメッキ等の電気メッキおよび無電解メッキを行う方法は周知であるが、メッキ面に対するハンダ付けは高価、複雑であり、より経済的にハンダ付けを行うことが要望されている。

【0003】この要望に応えるべく、例えば特公昭49-22299号公報や特公昭52-21980号公報には、ガラス、セラミックスに直接ハンダ付けできるPb-Sn系ハンダについて開示されている。

【0004】しかし、鉛は毒性の強い金属であり、近年、鉛の健康・環境への影響が懸念され、生態系への悪影響や汚染が問題視されつつあり、ハンダを無鉛化する動きが急速に広まりつつある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記した特公昭49-22299号公報に開示されているハンダは、ガラス、セラミックス等の酸化物材料へ直接ハンダ付け可能なPb-Sn-Cd-Sbハンダであるが、このハンダは有害物質の鉛を含有しているため、これらのハンダを用いた製品の廃棄物が酸性雨にさらされると鉛が大量に溶出し、その毒性は非常に深刻な問題となる。

【0006】また、上記した特公昭52-21980号公報に開示されたハンダは、ガラス、セラミックス等の酸化物材料の接合に使用可能な稀土類金属含有ハンダであるが、このハンダも主成分は鉛であり、同様の問題を有している。

【0007】一方、無鉛ハンダとしては、主に電子部品実装用として盛んに研究がなされている。例えば、特開平9-326554号公報にはSn-Ag-Inハンダについて開示されており、また特開平8-164495号公報にはSn-Zn-Biハンダについて開示されているが、いずれもガラス、セラミックス等の酸化物材料に対するハンダ付けにおいては、ハンダの接合強度が十分ではないという問題点を有している。

【0008】さらに、金属酸化物に対してハンダ付け可能な無鉛ハンダとして、例えば特公昭55-36032号公報にはSn-Ag-Al-Znハンダについて開示されているが、被接合体として金属を選択しているため、熱膨張係数の大きく異なるガラス、セラミックス等の酸化物材料に対して使用した場合に、剥離し易いという問題点を有している。

【0009】本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、有害物質の鉛を含まず、ガラス、セラミックス等の酸化物材料に対して十分な接合強度を有する無鉛ハンダを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス、セラミックス等の酸化物を接合するためになされたものであって、Snを主成分とするハンダにAl、In、Ag、Cu、Znを含有する組成としたものである。

【0011】すなわち、本発明の無鉛ハンダは重量%で表示して、0.01~3.0%のAl、0.1~50%のIn、0.1~6.0%のAg、0~6.0%のCu、0~10.0%のZnおよび残部がSnからなることを特徴とする。

【0012】ここで、本発明の無鉛ハンダは、その成分として、0.01~1.0%のAlを含有することが好ましい。

【0013】また、本発明の無鉛ハンダは、その成分として、0.1~30%のInを含有することが好ましい。

【0014】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分として、0.1~3.5%のAgを含有することが好ましい。

【0015】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分として、0.1~1.0%のCuを含有することが好ましい。

【0016】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分として、0.01~7.0%のZnを含有することが好ましい。

【0017】また、本発明の無鉛ハンダは、Sb、T

i、SiまたはBiのうちから選択される1種類以上の元素を合計10%以下の範囲で含有することが好ましい。

【0018】以下に、本発明の無鉛ハンダの組成限定理由について説明する。但し、以下の組成は重量%で表示したものである。

【0019】Snは毒性がなく、被接合体に対する濡れを得るという作用を有するため、ハンダには必須の成分である。

【0020】Alは、非常に酸化され易い元素であるが、酸化物との接合においては結合をつくり易いという利点がある。Al添加量が0.01%未満ではその効果が低く、3.0%を超えるとハンダ自身の硬さが増し、耐ヒートサイクル性を確保するのが難しいとともに融点が高く、作業性が悪化する。より好ましい添加量は、0.01~1.0%の範囲である。

【0021】Inはハンダの融点を低下させるばかりでなく、濡れ性を向上させ、ハンダ自身を柔らかくするという作用を有する。In添加量が0.1%未満ではその効果が低く、50%を超えると逆にハンダ自身の強度確保が困難となるだけでなく、コスト的にもかなり高価となる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~30%である。

【0022】Agは添加することによりハンダの機械的強度の向上に優れた効果を発揮する。Ag添加量が0.1%未満ではその効果が低く、機械的強度の向上が得られず、6.0%を超えると融点が高くなるとともにSnとの金属間化合物が多量に発生し、機械的強度が逆に低下することが問題となる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~3.5%である。

【0023】Cuは上記したAgと同様に、添加することによりハンダの機械的強度の向上に優れた効果を発揮する。Cu添加量が6.0%を超えるとAgと同様に融点が高くなるとともにSnとの金属間化合物が多量に発生し、機械的強度が逆に低下することが問題となる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~1.0%である。

【0024】Znはガラス、セラミックス等の酸化物材料に対する接着力を付与するためにハンダに添加され \*

＊る。Zn添加量が10.0%を超えるとハンダが脆くなる傾向が顕著となり、実用上好ましくない。より好ましい添加量の範囲は、0.01~7.0%であり、さらに望ましい範囲は0.5~5.0%である。

【0025】本発明の無鉛ハンダにおいては、Sb、Ti、SiまたはBiのうち1種類以上の元素を10%以下の範囲で適宜添加することができる。Sbはハンダ付け外観を良好にし、クリープ抵抗を増大させる。Ti、Si、Biはハンダの濡れ性を改善させることができる。また、その他Fe、Ni、Co、Ga、Ge、Pなどの元素を微量添加してもハンダとしての特性、すなわち無鉛の他、ハンダ付け性および機械的強度を高めることできる。

【0026】なお、本発明の無鉛ハンダは、ガラス、セラミックス等の酸化物材料の他、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等の酸化被膜を有する難ハンダ付け金属に直接ハンダ付け可能である。また、難ハンダ付け材料にハンダ付けする場合、ハンダ付けの際に、ハンダに超音波振動を付加できるような装置を用いることが好ましい。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を具体的な実施例を挙げて説明する。

【0028】(実施例1~14)被接合材としてソーダ石灰ガラス(50×50×3mm)を用い、その板ガラス上に、表1、2に示した組成からなる無鉛ハンダを、60kHzの周波数でこて先が振動する超音波ハンダこてを使用して溶解接着し、本実施例のサンプルを作成した。表中の組成は、いずれも重量%表示である。

【0029】板ガラスと無鉛ハンダの接着性の評価は、板ガラス表面に接着された無鉛ハンダ層をナイフで削った際の無鉛ハンダの剥離度合いにより行った。表1、2中の接着性の欄において○印はハンダ層の半分以上が剥離せずに板ガラス上に残留したもの、×印はハンダ層がすべて剥離してしまったものである。

【0030】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
Sn	62.2	63.95	45.5	88	85	70.5	50	67	76	65
Al	0.5	0.05	2.5	0.5	0.5	1	2.5	0.5	0.5	1
In	30	28	40	1	10	26	45	30	15	28
Ag	2.3	2.5	2.5	3.5	3	2	1.5	0.5	6	2.3
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.7
Zn	5	5.5	9.5	7	1.5	0.5	1	2	2	3
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0031】

50 【表2】

	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14	比較例 1	比較例 2	比較例 3
S n	65	69	64	68	77.2	70	96.5
A l	0.5	0.5	1	0.95	0	0	0
I n	26	26	28	28.4	20	0	0
A g	2.5	0.5	2	2.5	2.8	0	3.5
C u	5	3	2	0.05	0	1	0
Z n	1	1	3	0.1	0	29	0
合計	100	100	100	100	100	100	100
接着性	○	○	○	○	×	×	×

【0032】表1、2から明らかなように、本実施例のサンプルは、請求項1に示されるようにAl、In、Zn、Ag、Cu等の成分を適切に含有させることにより、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハンダ自身の機械的強度、冷却時のガラスーハンダ界面の歪み緩和などハンダとガラスを強固に接着させるために必要な種々の特性を有するため、ガラス同士をハンダで強固に接合することができ、ハンダ付け後の衝撃等による剥離の問題は何ら生じない。

【0033】（比較例1ないし3）表2に、本発明に対する比較例の組成と接着性を示す。組成は重量％表示である。

【００３４】比較例１ないし３は、いずれもＡ１の添加量が本発明の範囲外であり、さらに、比較例２、３は１ｎの添加量が本発明の範囲外である。このため、比較例の無鉛ハンダにおいては板ガラスとの接着強度が低く、＊

＊ハンダ層がすべて剥離してしまった。

【0035】（実施例15～24）被接合材としてソーダ石灰ガラス（50×50×3mm）を用い、その板ガラス上に、表3に示した組成からなる無鉛ハンダを、60kHzの周波数でこて先が振動する超音波ハンダこてを使用して溶解接着し、本実施例のサンプルを作成した。表中の組成は、いずれも重量％表示である。

【0036】板ガラスとハンダの接着性の評価は、前記実施例1～14の場合と同様に、板ガラス表面に接着されたハンダ層をナイフで削った際の無鉛ハンダの剥離度合いにより行った。表3中の接着性の欄において○印はハンダ層の半分以上が剥離せずに板ガラス上に残留したもの、×印はハンダ層がすべて剥離してしまったものである。

【0037】

【表3】

[illegible]

【0038】表3から明らかなように、本実施例のサンプルは、請求項1に示される成分の他、請求項7に示されるような成分およびFe、Ni、Co、Ga、Ge、Pの微量添加成分を適切に添加することにより、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハンダ自身の機械的強度、冷却時のガラス－ハンダ界面の歪み緩和などハンダとガラスを強固に接着させるために必要な種々の特性を有するため、ガラス同士をハンダで強固に接合することができ、ハンダ付け後の衝撃等による剥離の問題は何ら生じない。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の無鉛ハン\*

\*ダは有害物質の鉛を含まず、請求項1に示される成分を含有し、また請求項7に示されるような成分およびFe、Ni、Co、Ga、Ge、Pの微量添加成分を適切に添加することにより、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハンダ自身の機械的強度、冷却時のガラス－ハンダ界面の歪み緩和などハンダとガラスなどの酸化物材料を強固に接着させるために必要な種々の特性を有するため、ガラス、セラミックス等の酸化物材料同士をハンダで強固に接合することができ、しかもハンダ付け後に剥離を生じ難いという優れた効果を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中垣 茂樹  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号  
日本板硝子株式会社内

(72)発明者 菅沼 克昭  
大阪府茨木市美穂ヶ丘8番1号 大阪大学  
産業科学研究所内  
Fターム(参考) 4G026 BA02 BB33 BF11 BF13 BF24  
BG02  
4G061 CA02 CB12 CD12 DA24 DA42